



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

① Numéro de publication:

**O 126 669**  
**A1**

②

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

④ Numéro de dépôt: 84400860.7

⑤ Int. Cl.: C 07 C 17/12, B 01 J 31/02

⑥ Date de dépôt: 27.04.84

③ Priorité: 29.04.83 FR 8307117

⑦ Demandeur: Société ATOCHEM, 12/16, allée des Voieges, F-92400 Courbevoie (FR)

④ Date de publication de la demande: 28.11.84  
Bulletin 84/48

⑦ Inventeur: Commandeur, Raymond, Le Rocher Avenue de Venaria, F-38220 Vizille (FR)  
Inventeur: Gurtner, Bernard, 5, Boulevard Agutte Sembat, F-38000 Grenoble (FR)  
Inventeur: Mathais, Henri Hammeau de St Didier, Villa No. 2 Chemin de l'Indiennerie, F-69370 Saint-Didier-eu-Mont-d'Or (FR)

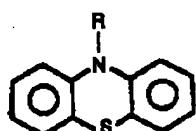
⑧ Etats contractants désignés: BE CH DE FR GB IT LI NL

⑦ Mandataire: Follet, Claude et al, Société ATOCHEM Service Propriété Industrielle Cédex 22, F-92091 Paris la Défense (FR)

⑨ Dérivé N substitué de la phénothiazine comme catalyseur de chloration sur le noyau des hydrocarbures aromatiques.

⑩ Système catalytique à base d'acide de Lewis pour la chloration sur le noyau des hydrocarbures aromatiques caractérisé en ce qu'il contient un dérivé N substitué de la phénothiazine de formule

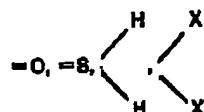
avec  $x = 0$  à  $2$ ,  $y = 1$  à  $3$  et  $x + y = 3$   
soit un radical aryl.



dans laquelle:

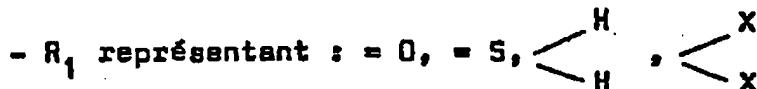
R représente soit  $-C(R_1)R_2$

avec R<sub>1</sub> représentant:



X étant l'halogène Br ou Cl,  
et R<sub>1</sub> représentant un radical aryl, l'halogène Br ou Cl,  
ou le radical  $-CH_2X$ , dans lequel X est l'halogène Br ou Cl

EP O 126 669 A1



X étant l'halogène Br ou Cl

et -  $R_2$  représentant un radical aryl, l'halogène Br ou Cl ou le radical  $-CH_{x,y}X$  dans lequel X est l'halogène Br ou Cl avec  $x = 0$  à 2,  $y = 1$  à 3 et  $x + y = 3$

5

soit un radical aryl.

10 Parmi les radicaux aryls sont particulièrement recommandés le phényl, benzyl, biphenyl, tolyl. Pour -  $R$  le radical chlorocarbonyl est préféré.

15 L'efficacité du système catalytique provenant de façon inévitable du radical -  $R$  substitué, il va de soi qu'on entend également sous la dénomination phénothiazine les phénothiazines possédant au moins une quelconque substitution et plus particulièrement du chlore sur au moins un des cycles aromatiques, une telle substitution ne pouvant avoir qu'un rôle secondaire sur l'effet catalytique.

20 Ce dérivé N substitué de la phénothiazine est particulièrement intéressant dans la mesure où il est fabriqué facilement à partir d'un produit industriel peu coûteux ; la phénothiazine. Il peut être obtenu directement :

- par acylation par les chlorures d'acide comme décrit dans :  
J. Chem. Soc. 1954, 2577-9 ; CA 49 8987

- par transalkylation avec les oxalates comme décrit dans  
25 Bull. Soc. Chim. France 1960, 112-24 ; CA 55 2651

- par benzylation par les chlorures de benzyles comme décrit dans le brevet britannique 873 066

- par arylation par les dérivés bromés aromatiques comme décrit dans J. Org. Chem. 23, 628-9 (1958) ; CA 32 17277

30 - par réaction du phosgène avec la phénothiazine en vue d'obtenir la N chloro carbonylphénothiazine comme décrit dans le brevet français 1 192 168.

Ces produits, faciles à synthétiser, sont particulièrement intéressants dans la mesure où ils conduisent à une très bonne sélectivité, entre autres en paradichlorobenzène dans la chloration du benzène. Leur activité catalytique est excellentes et les réactions ne nécessitent qu'une faible quantité de catalyseur. D'autre part, leur bonne stabilité permet de séparer les composés de la chloration par distillation et de recycler le résidu contenant le catalyseur, cette opération étant renouvelable plusieurs fois.

Le dérivé N substitué de la phénothiazine associé comme catalyseur aux acides de LEWIS permet de réduire la substitution en ortho dans la chloration par le chlore des hydrocarbures aromatiques. Les acides de LEWIS utilisés dans ce type de réaction sont connus. Parmi les plus courants on peut citer les oxydes, oxychlorures, sulfates et plus particulièrement les chlorures métalliques, les principaux métaux étant le Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ga, Sn et surtout Fe et Sb. Dans la réaction de chloration, la teneur en acide de LEWIS dans l'hydrocarbure aromatique peut varier de 0,01 % à 3 % en poids et plus usuellement de 0,02 à 0,08 %, la rapport molaire entre l'acide de LEWIS et le dérivé N substitué de la phénothiazine pouvant varier de 0,1/1 à 10/1 et plus usuellement de 0,3/1 à 2/1.

La réaction de chloration s'effectue de façon classique par introduction de chlore dans un réacteur contenant l'hydrocarbure aromatique et le système catalytique, la température étant comprise entre - 20 et 100°C et habituellement entre 20 et 60°C.

Le système catalytique convient à la chloration de tous les hydrocarbures aromatiques. Il est cependant particulièrement recommandé pour la chloration du benzène, des hydrocarbures aromatiques possédant un substituant ortho et para orienteur à caractère électronégatif comme - Cl, - F, - Br, des hydrocarbures aromatiques possédant un substituant ortho et para orienteur à caractère électropositif comme

-  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{nC}_3\text{H}_7$ , is  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{n}$  butyl, terbutyl ou alkoxy, des hydrocarbures aromatiques possédant un substituant méta orienteur comme -  $\text{NO}_2$ , -  $\text{C}(\text{Cl})_2$ , -  $\text{CCl}_3$ , -  $\text{CF}_3$ . Il est également recommandé pour la chloration des hydrocarbures aromatiques possédant plusieurs substituants ortho et para orienteurs comme par exemple l'orthoxylyne ou l'orthochlorotoluène.

5 lement recommandé pour la chloration des hydrocarbures aromatiques possédant plusieurs substituants ortho et para orienteurs comme par exemple l'orthoxylyne ou l'orthochlorotoluène.

10 Les exemples suivants sont données à titres illustratif et non limitatif. La réaction est effectuée dans un réacteur en verre muni d'un agitateur, d'un dispositif d'introduction de chlore gazeux, d'un système réfrigérant et d'une sortie des gaz de réaction avec absorbeur. On dissout le système catalytique dans l'hydrocarbure à traiter.

15 Après le temps de réaction nécessaire, pendant lequel la température est maintenue constante, on dégaze le milieu réactionnel au moyen d'un gaz inert. Les produits obtenus sont analysés par chromatographie en phase vapeur. La sélectivité du système catalytique est déterminée par le rapport  $r$  de la concentration de l'isomère para sur la concentration 20 de l'isomère ortho pour les substituants ortho et para orienteurs.

#### EXEMPLE 1

Dans une molécule gramme de toluène, on place 10 mg de chlorure ferrique anhydre et 26 mg de N chlorocarbonylphénothiazine. On introduit le chlore à raison de 25 0,166 mole/h tout en maintenant la température à 30°C. Au bout de 5 heures de chloration, l'analyse du produit de réaction indique la composition suivante en poids : toluène  $\text{n}$  transformé = 13,16 % ; o-chlorotoluène = 39,77 % ; 30 p-chlorotoluène = 47,15 % ; dichlorotoluène = 0,31 %. Le rapport  $r$  est de 1,20.

Dans la chloration catalysée par  $\text{FeCl}_3 - \text{S}_2\text{Cl}_2$ , ce rapport n'est que de 0,9 seulement.

EXEMPLE 2

Dans une molécule gramme de toluène contenant 5 0,5 % de  $\text{SbCl}_3$  et 1,48 % de N-chlorocarbonylphénothiazine, on introduit du chlore gazeux à raison de 0,25 mole/h tout en maintenant la température entre 40 et 50°C. Au bout de 2 heures de chloration, l'analyse du produit de réaction indique un rapport  $r = 1,13$ .

10 EXEMPLE 3

En opérant sur 3 moles de benzène contenant 250 ppm de  $\text{FeCl}_3$  et 513 ppm de N-chlorocarbonylphénothiazine, on introduit du chlore gazeux à la vitesse de 1 mole/h. La température est maintenue à 60°C. Au bout de 4,5 heures, 15 l'analyse du produit de réaction indique les valeurs suivantes :

20	- Benzène.....	1,43 %
	- Monochlorobenzène.....	54,98 %
	- Dichlorobenzène ortho.....	7,52 %
	- Dichlorobenzène métà.....	0,13 %
	- Dichlorobenzène para.....	35,88 %
	- Trichlorobenzènes.....	0,05 %

avec un rapport  $r = 4,77$ .

Dans la chloration catalysée par  $\text{FeCl}_3 - \text{S}_2\text{Cl}_2$ , ce rapport 25 n'est que de 3.

EXEMPLE 4

En opérant comme dans l'exemple 3, mais en présence de 192 ppm de  $\text{SbCl}_3$  et 337 ppm de N-chlorocarbonylphénothiazine, le rapport  $r = 4,80$ .

EXEMPLE 5

Dans 6 moles de chlorobenzène contenant 0,22 % de  $FeCl_3$  et 0,57 % de N-chlorocarbonylphénothiazine, on introduit du chlore gazeux au débit de 1 mole/h en maintenant 5 la température à 20°C. Au bout de 5 heures de réaction, l'analyse du milieu réactionnel est la suivante :

10	- Monochlorobenzène.....	32,06 %
	- Dichlorobenzène ortho.....	8,64 %
	- Dichlorobenzène mèta.....	0,08 %
	- Dichlorobenzène para.....	59,22 %
	- Trichlorobenzènes.....	0

avec un rapport  $r = 6,85$ .

EXEMPLE 6

Dans une mole d'orthochlorotoluène contenant 15 110 mg de  $FeCl_3$  et 182 mg de N-chlorocarbonylphénothiazine, on introduit 0,166 mole/h de chlore gazeux durant 3 heures en maintenant la température à 60°C. L'analyse du milieu réactionnel est la suivante :

20	- Orthochlorotoluène.....	45,9 %
	- Dichlorotoluène 2-5.....	35,38 %
	2-6.....	4,14 %
	2-4.....	8,79 %
	2-3.....	4,22 %
	- Trichlorotoluènes.....	1,37 %

25 La teneur en isomère 2-5 par rapport à l'ensemble des isomères dichlorés est de 67,5 %, elle n'est que de 60 % en utilisant S ou  $S_2Cl_2$  associé à  $FeCl_3$ .

EXEMPLE 7

Dans une mole de paraxylène contenant 0,5 % de  $SbCl_3$  et 1,48 % de N-chlorocarbonylphénothiazine on introduit 1 mole/h de chlore durant 1,5 heure à  $40^\circ C$ . On obtient 5 un mélange d'isomères contenant 55,31 % de 2 chloro, 32,26 % de 2-5 dichloro et 6,56 % de 2-3 dichloro. Le rapport isomérique 2-5/2-3 est de 4,91, il n'est que de 2,48 avec  $SbCl_3$  et de 4,19 avec la combinaison  $SbCl_3-S$ .

EXEMPLE 8

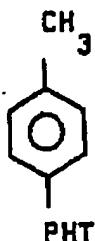
10 En opérant avec 1 mole d'orthoxylène contenant les mêmes quantités de catalyseurs que dans l'exemple 7, mais en introduisant 0,25 mole/h de chlore durant 2 heures, à  $35^\circ C$ , on obtient un mélange réactionnel contenant 16,18 % d'isomère chloré en position 3 et 37,03 % d'isomère en position 4, 15 d'où un rapport isomérique  $r = 2,3$ . Ce rapport n'est que de 1,65 avec  $SbCl_3$  seul et de 1,95 avec la combinaison  $SbCl_3-S$ .

EXEMPLE 9

On chlore du toluène dans les conditions de l'exemple 2 en présence de 0,5 % de  $SbCl_3$  et d'une quantité de dérivé N substitué de la phénothiazine calculée pour avoir un rapport moléculaire soufre-antimoine constant. Le tableau ci-après résume les résultats obtenus en fonction du dérivé N substitué utilisé. L'abréviation PHT a été utilisée pour symboliser la molécule de phénothiazine.

25 Dérivé de la phénothiazine  $r = para/ortho$

(1)



1,17

(2)



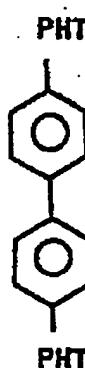
1,0

(3)



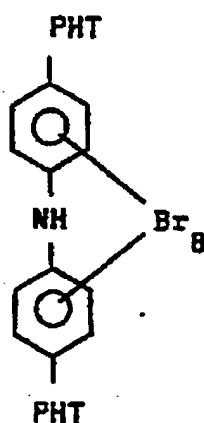
1,16

(4)



1,26

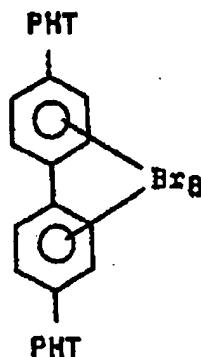
(5)



1,07

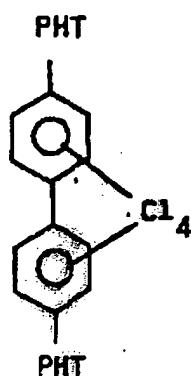
0126669

(6)



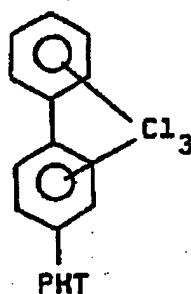
1,02

(7)



1,09

(8)



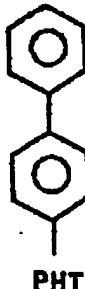
1,17

(9)



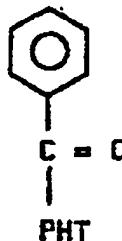
1,04

(10)



1,26

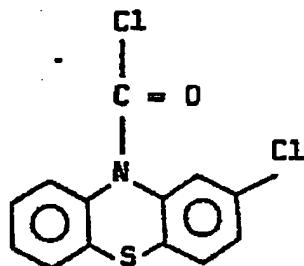
(11)



1,0

EXEMPLE 10

On chlore du benzène, en opérant selon l'exemple 5 3 mais en remplaçant le N chlorocarbonyl-phénothiazine par 667 ppm de 2 chloro N chlorocarbonyl-phénothiazine :



Le rapport x obtenu sur le produit final est égal à 4,6.

10 EXEMPLE 11

Dans les conditions de l'exemple 2 on chlore du toluène en présence de 0,5 % de chlorure de niobium et

de 1,7 % du dérivé 10 de l'exemple 9.

Le rapport  $r$  obtenu sur le produit final est égal à 1,21.

EXAMPLE 12

5 Dans les conditions de l'exemple 2 on chlore du toluène en présence de 0,4 % de chlorure de gallium et de 1,76 % du dérivé 4 de l'exemple 9.

Le rapport  $r$  obtenu sur le produit final est égal à 1,23.

10 EXAMPLE 13

On introduit le chlore avec un débit de 1 mole/h pendant 4 h 30 à la température de 60°C dans 3 moles de benzène contenant 556 ppm de  $\text{FeCl}_3$  et 1 346 ppm de N chlorocarbonylphénothiazine. Après fin de réaction, le produit brut est soumis à une distillation dans le réacteur après équipement d'une colonne de 5 plateaux. Le chauffage est assuré par un bain d'huile à 120°C et on utilise un vide 16 mm de mercure. Après fin de distillation on charge 3 moles de benzène dans le réacteur contenant le résidu de la distillation. On effectue ainsi 4 recyclages. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau suivant :

N° essai	HCl dégagé (mole)	- Cl <sub>2</sub> non réagi	p/c
5	1	0,024	5,04
	2	0,32	4,59
	3*	0,054	4,88
	4**	0,07	4,82
	5***	0,06	4,82

\* + 111 ppm FeCl<sub>3</sub>

\*\* + 56 ppm FeCl<sub>3</sub>

10 \*\*\* + 56 ppm FeCl<sub>3</sub>

EXEMPLE 14

Dans 6 moles de nitrobenzène contenant 1 % de SbCl<sub>3</sub> et 1,15 % de chlorocarbonylphénothiazine on introduit le chlore pendant 4 h avec un débit de 1 mole/h à la température de 60°C. On ajoute ensuite 1 % de SbCl<sub>3</sub> et on poursuit l'introduction du chlore pendant encore 3 h 30 de manière à obtenir la réaction de 50 % du nitrobenzène. L'analyse CPG des monochloronitrobenzènes conduit à un rapport isomérique méta/para = 32,2 et méta/ortho = 14,2 alors que ces rapports sont respectivement de 21,2 et 7,14 dans la chloration classique catalysée par FeCl<sub>3</sub> + iodé.

0126669

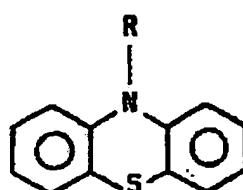
13

EXEMPLE 15

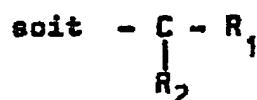
5. Dans 1,5 mole de dichlorobenzène-1,2, contenant 0,2 % de  $\text{FeCl}_3$  et 0,41 % de chlorocarbonylphénothiazine, on introduit le chlore pendant 1 h 30 avec un débit de 0,5 mole/h à la température de 60°C. L'analyse du produit de réaction conduit à un rapport des isomères  $\frac{1-2-4}{1-2-3} = 7,1$  alors que, dans la réaction catalysée par 10  $\text{FeCl}_3\text{-S}_2\text{Cl}_2$ , ce rapport est égal à 3,7.

REVENDICATIONS

1 - Système catalytique à base d'acide de LEWIS pour la chloration sur le noyau des hydrocarbures aromatiques caractérisé en ce qu'il contient un dérivé N substitué de la 5 phénothiazine de formule



dans laquelle - R représente



avec R<sub>1</sub> représentant :

10      = O, = S,  $\begin{array}{c} H \\ | \\ -C-X- \\ | \\ H \end{array}$       X étant l'halogène Br ou Cl,

et R<sub>2</sub> représentant un radical aryl, l'halogène Br ou Cl, ou le radical - CH<sub>x</sub>X<sub>y</sub> dans lequel X est l'halogène Br ou Cl avec x = 0 à 2, y = 1 à 3 et x + y = 3

soit un radical aryl.

2 - Système catalytique selon la revendication n° 1 caractérisé en ce que le dérivé N substitué de la phénothiazine contient

au moins une quelconque substitution sur au moins un des cycles aromatiques.

3 - Système catalytique selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide de LEWIS et le 5 dérivé N substitué de la phénothiazine est compris entre 0,1/1 et 10/1.



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0126669

Numéro de la demande

EP 84 40 0860

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. *)
Catégorie	Châlon du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US-A-4 243 782 (BYE et al.) * Abrégé; colonnes 1-3; revendications 1-16 *	1-3	C 07 C 17/12 B 01 J 31/02
A	GB-A-2 054 571 (IHARA CHEMICAL INDUSTRY) * Abrégé; pages 1,2; revendications 1-8 *	1-3	
A	FR-A-2 319 607 (HOOKER) * Page 1-3; revendications 1-12 *	1-3	
D,A	US-A-4 024 198 (BUCKHOLZ)		
D,A	GB-A- 873 066 (SHELL)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. Cl. *)
A	GB-A-1 312 950 (I.F.P.)		C 07 C B 01 J
	-----		
La présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <u>LA HAYE</u>	Date d'achèvement de la recherche <u>07-08-1984</u>	Examinateur <u>LO CONTE C.</u>	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou près cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : partie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire & : membre de la même famille, document correspondant	
OEI Form 1503 da 28			